

# バリアハイト測定による Au(111)表面ポテンシャルの直接観察 Potential mapping of the Au(111) surface by using barrier-height measurements

横山 崇

(横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科)

## 1. はじめに

Au, Ag, Cu などの貴金属(111)には、表面に局在したショックレー表面電子状態が存在することが知られている[1]。この表面電子状態は、面内方向に自由電子的なエネルギー分散関係を持っている。この中でも Au(111)は、図 1 に示すようなヘリングボーン構造と呼ばれる表面再構成が存在する[2]。これは、22 個の格子中に表面層のみ 23 個の原子が入る  $22 \times \sqrt{3}$  構造を形成し、その一次元歪みによって表面層が fcc (面心立方) 積層に加えて部分的に hcp (六方最密) 積層するのが原因である。結果的に fcc 積層領域と hcp 積層領域が交互に現れ、ストライプ状の周期構造となる。図 1 のように走査型トンネル顕微鏡 (STM) では、fcc と hcp の中間領域 (ブリッジサイト) が明るいラインとして観察され、このストライプが周期的に  $120^\circ$  回転することでヘリングボーン構造と呼ばれる表面構造を形成する[2]。

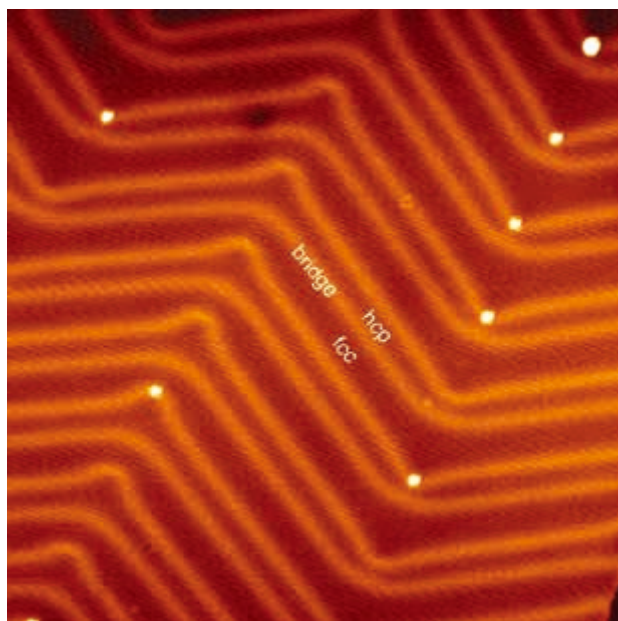


図1 Au(111)の STM 像 (50nm×50nm)。

このヘリングボーン構造は、ショックレー表面電子状態に影響を及ぼすことが知られている[3,4]。fcc 積層領域、hcp 積層領域、ブリッジサイトの各位置で表面電子が感じるポテンシャルが異なるためであり、結果的に一次元周期ポテンシャルとして振る舞い、表面バンドにエネルギーギャップやバンドの折り返しが生まれる。このような一次元周期の静電ポテンシャルを定量的に測定することが試みられているが、各ポテンシャルのエネルギー差が小さいために定量性に欠けていた。本研究では、このような一次元周期ポテンシャルを、STM によるバリアハイト測定で明らかにした[5]。

## 2. トンネル電子分光とバリアハイト測定

STM では、原子レベルで鋭利な探針を試料表面にバイアス電圧をかけた状態で接近させ、そのときに流れるトンネル電流が一定になるように走査する。このときに流れるトンネル電流  $I$  は、試料表面と探針先端の電子状態をそれぞれ  $D_s$ 、 $D_t$  とすると、

$$I_t = \int_0^{eV} D_s(E) \cdot D_t(eV - E) \cdot T(E, eV) dE$$

と表すことができる。ここで、 $T$  はトンネル確率、 $E$  はフェルミレベルに対する電子のエネルギー、 $V$  は探針に対する試料バイアス電圧である。このトンネル確率  $T$  は、探針と試料の距離を  $z$  として

$$T(E, eV) = \exp \left[ -2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \bar{\phi} - E + \frac{eV}{2} \right)} \right]$$

と表すことができる。ここで、 $\phi_t$  と  $\phi_s$  をそれぞれ探針および試料表面の仕事関数とし、

$$\bar{\phi} = \frac{\phi_t + \phi_s}{2}$$

である。

このとき、バイアス電圧が小さいと、微分コンダクタンス  $dI/dV$  を

$$\frac{dI_t}{dV} \propto D_s(eV)$$

のように近似することができる。これより、トンネル電子分光(STS)では、バイアス電圧毎の  $dI/dV$  を測定することで、探針直下における試料表面の状態密度  $D_s$  のエネルギー依存性を測定することができる。

さらにバイアス電圧が一定のとき、トンネル電流  $I$  は、探針と試料の距離  $z$  に対して

指数関数的に変化し、

$$I_t \propto \exp\left(-2z\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\bar{\phi}}\right)$$

のように表すことができる。実際に両者の関係を測定することで、仕事関数の平均値（バリアハイト） $\bar{\phi}$ は

$$\bar{\phi} = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I}{dz} \right)^2$$

のように得られる。このような測定は、バリアハイト測定と呼ばれている。

### 3. Au(111)のトンネル電子分光

前述の通り、Au(111)ではショックレー表面電子状態が表面に局在しており、面内方向に自由電子ガスのように振る舞っている。そのため、表面に存在するステップや欠陥によって散乱された電子は、入射波と干渉することで定在波を形成することが知られている。この定在波はSTS測定によって直接観察することができると共に、そのエネルギー（バイアス電圧）依存性を調べることができる[6]。

図2は、ステップに対して垂直方向のAからA'の各点で(a)  $z$  および(b)  $dI/dV$  測定した結果であり、(b)の横軸は測定位置、縦軸はエネルギー（バイアス電圧）、明るさが  $dI/dV$  スペクトル強度を示している。このとき、ヘリングボーン構造のストライプもステップに対して垂直方向にある。図2(b)が-0.5V以上で明るくなっているのは、ショックレー表面電子状態の二次元バンドが立ち上がっていることを意味している。さらに、各エネルギーでの、位置による  $dI/dV$  スペクトル強度の変化に着目すると、ステップ端から周期的に振動し、その周期がエネルギーの上昇とともに短くなっていることがわかる。この変化が定在波を示しており、ここからエネルギー分散関係（エネルギーと波数の関係）が求まる。図3は、図2の定在波より得られたエネルギー分散関係であり、自由電子近似（二次曲線）とよく一致している。

一方、図4(a)のように、ヘリングボーン構造のストライプに対して垂直方向の各点で  $dI/dV$  測定した結果を図4(b)に示す。-0.5V付近でhcp積層領域に局在していた状態密度は、-0.4V付近でブリッジサイトに、-0.3V付近でfcc積層領域にと変化していることがわかる。これは、ショックレー表面電子状態がストライプ構造による周期ポテンシャルの影響を受け、ストライプ構造の垂直方向に定在波が形成していることを示している。

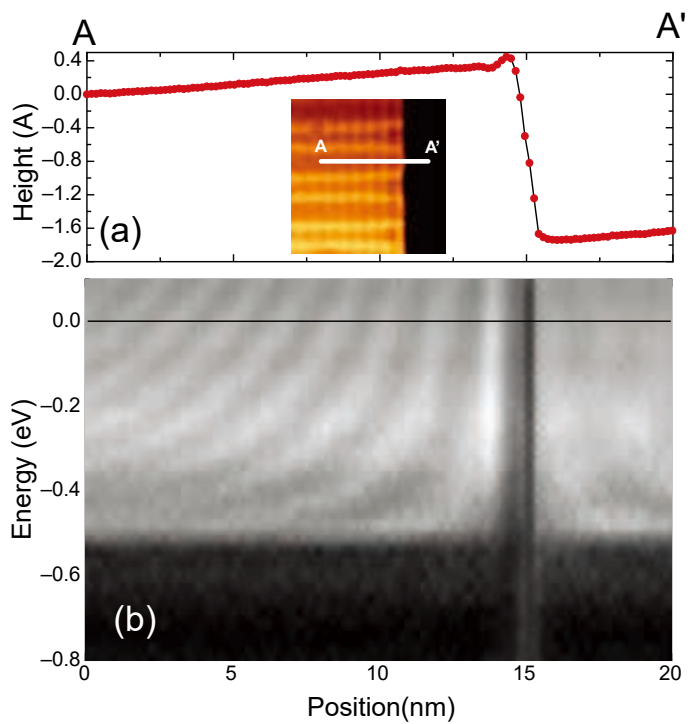


図2 Au(111)表面の A-A' で得られた(a)高さ変化、(b) $dI/dV$ スペクトルマッピング像。

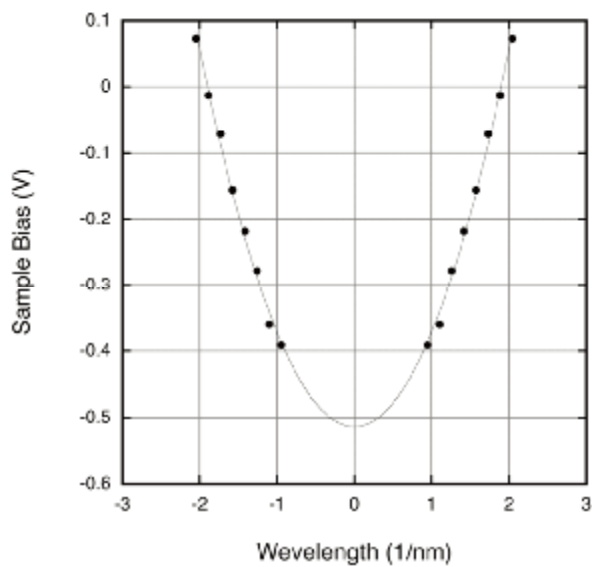


図3 図2より得られた Au(111)表面電子バンドのエネルギー分散関係。

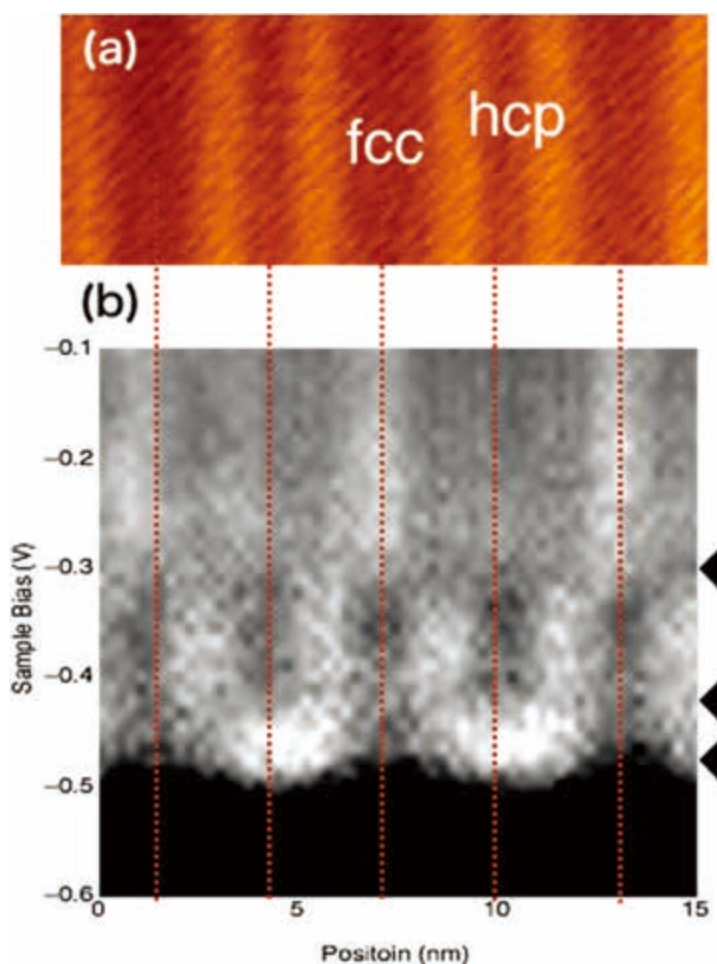


図 4 Au(111)の(a)ストライプ構造の STM 像、(b)それに垂直方向で得られた  $dI/dV$  スペクトルマッピング像。

さらに、-0.5V 付近が第一ブリルアンゾーン ( $k_1=0.5\text{nm}^{-1}$ ) のエネルギーギャップ、-0.3V 付近が第二ブリルアンゾーン ( $k_2=1.0\text{nm}^{-1}$ )、-0.4V 付近が第三ブリルアンゾーン ( $k_3=1.5\text{nm}^{-1}$ ) に対応していると考えられる[7]。これらブリルアンゾーンの波数は、ストライプ構造の周期  $L=6.3\text{nm}$  による  $k_n=2\pi n/L$  ( $n=1,2,3$ ) と良い一致を示している。

#### 4. Au(111)のバリアハイト測定

図5は、Au(111)表面上で探針－試料間距離を変化させた時のトンネル電流の変化である。指数関数的に変化していることがわかり、この傾きからバリアハイト $\bar{\phi}=5.1\text{eV}$ が得られた。さらに、図6はそのバリアハイトのバイアス電圧依存性であり、バイアス電圧によってはほとんど変化していないことがわかる。この値は、探針－試料間距離 $z$ に対して微小距離 $dz$ を交流で加え、その時のトンネル電流の対数値の変化を、ロックインアンプを用いて測定することで得られている。

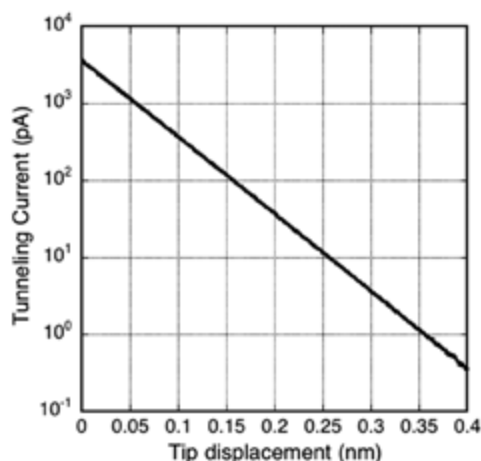


図5 Au(111)でのトンネル電流の探針－試料間距離依存性。このときのバイアス電圧は100mV。

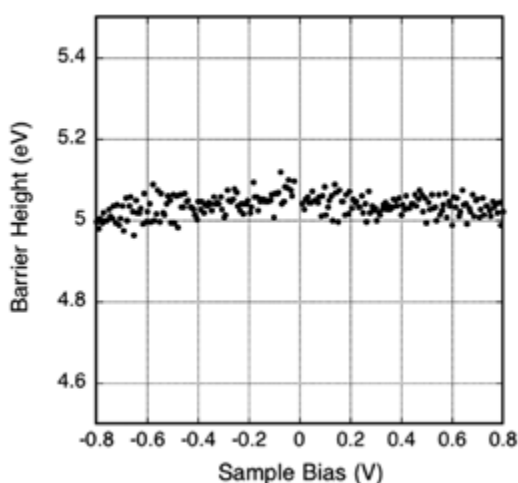


図6 Au(111)でのバリアハイト測定のバイアス電圧依存性。

## 5. バリアハイト測定による表面ポテンシャル計測

我々は、局所仕事関数が得られるバリアハイト測定から Au(111)のストライプ構造による周期ポテンシャルを計測できると考えた[5]。図7は真空準位に対する静電ポテンシャル  $\Delta U$  と試料表面の局所仕事関数  $\phi_s$  の関係を模式的に表したものである。この静電ポテンシャルが、表面電子の感じる周期ポテンシャルに対応している。この図より、

$$\Delta U(x) = -\Delta\phi_s(x)$$

と置くことができる。さらに探針の仕事関数  $\phi_t$  が一定とすると、バリアハイト  $\bar{\phi}$  を用いて

$$\phi_s(x) = 2\bar{\phi}(x) - \phi_t$$

のように求まる。これらより、

$$\Delta U = -2\Delta\bar{\phi}(x)$$

のように、バリアハイト測定からポテンシャルの変化を得ることができると考えられる。

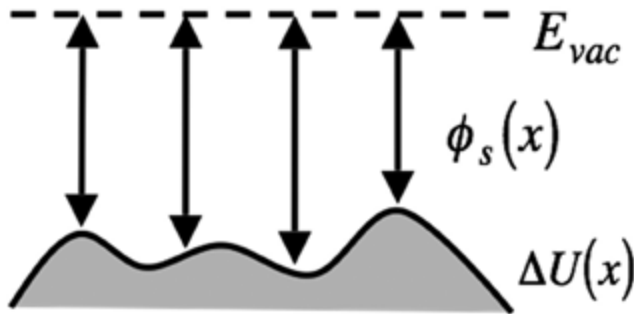


図7 真空準位に対する試料表面の局所仕事関数と静電ポテンシャルの関係。

図8は、Au(111)表面のストライプ構造に沿った(a)STM 像およびその時の(b)探針高さ  $z$  の変化を示したものである。さらに、この STM 観察と同時に測定した各位置での(c)バリアハイト、そこから算出した(d)ポテンシャル変化を示している。ここで、ポテンシャルは、ブリッジサイトでの値を基準にした。

図8(d)のポテンシャル変化をみて、fcc 積層領域が一番高く、hcp 積層領域、ブリッジサイトと続いていることがわかる。さらに、ブリッジサイトに対する fcc 積層領域のポテンシャルは  $\Delta U_{fcc}=100\text{meV}$ 、hcp 積層領域のポテンシャルは  $\Delta U_{hcp}=65\text{meV}$  と見積もられた。これらの値は、光電子分光法より求められた Didiot らの結果 ( $\Delta U_{fcc}=140\text{meV}$ ,  $\Delta U_{hcp}=65\text{meV}$ ) [4]に近く、電子密度分布測定から求められた Burgi らの結果 ( $\Delta U_{fcc}=37\text{meV}$ ,  $\Delta U_{hcp}=15\text{meV}$ ) [3]よりも大きくなった。Burgi らの結果は、STS 測定で求めた電子密度からリンドハート関数を用いて計算したものであり、フーリエ変換および逆変換を行う



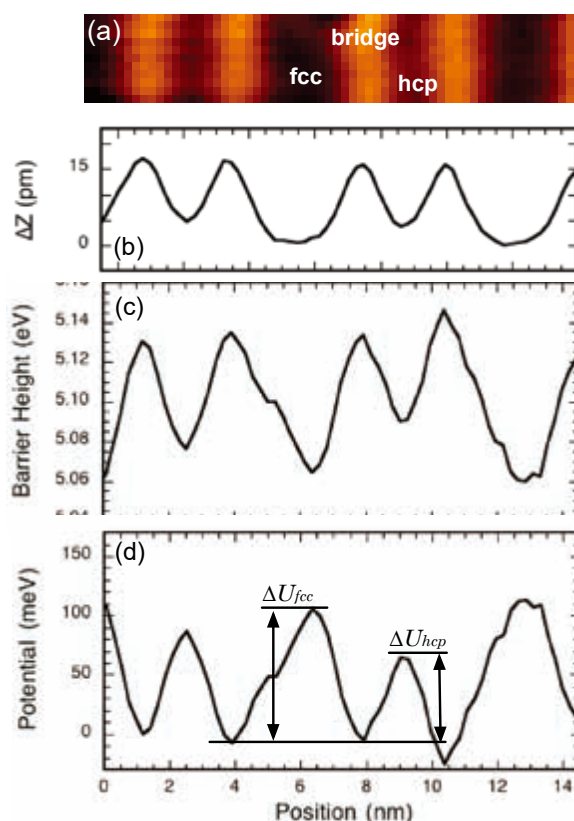


図 8 ストライプ構造の(a)STM 像および(b)Z の変化、(c)バリアハイト測定結果および(d)ポテンシャル。

ために測定の空間分解能が十分ではないと考えられる。ポテンシャルの細かい変化まで測定できなかったことが、値の過小評価に繋がったと言える。また、光電子分光法による結果とのわずかな違いは、エネルギー分解能の違いが原因と予測でき、我々のバリアハイト測定の方が、エネルギー精度が高いと考えられる。

## 6. まとめ

本研究では、STM のバリアハイト測定を駆使することで、Au(111)表面が形成するヘリングボーン構造の表面電子に対する影響を定量的に評価した。この手法の利点は、STM による構造観察と同時測定が可能なことであり、原子レベルの空間分解能でポテンシャルの微小変化を測定できることである。今後は、分子内のポテンシャル分布を測定するなど、他の系にも適用したいと考えている。



## 謝辞

本研究の一部は、卒業生である青木琢朗君との共同研究である。この場を借りて謝意を表したい。

## 引用文献

- [1] S.D.Kevan and R.H.Gaylord, Phys. Rev. **B36**, 5809(1987).
- [2] J.V.Barth et al., Phys. Rev. **B42**, 9307(1990).
- [3] L.Burgi, et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 176801(2002).
- [4] C.Didiot, et al., Phys. Rev. **B74**, 081404(2006).
- [5] T.Aoki and T.Yokoyama, Phys. Rev. **B89**, 155423(2014).
- [6] M.F.Crommie, et al., Nature **363**, 524(1993).
- [7] C.Didot, et al., Surf.Sci. **601**, 4029(2007).

